

JP49133442

Title:

Cured Rubber composition Compising EPR or EPDM and a Fluorine Containing Ethylenepolymer

Abstract:

A cured rubber composition, which is obtained by curing a composition consisting essentially of an amorphous ethylene-propylene rubber and a fluorine-containing ethylene polymer with an organic peroxide as a curing agent. The cured rubber composition is excellent in heat, chemical, oil and solvent resistance, and hence can be used portions where the conventional ethylene-propylene rubber have not been usable.



特許願

昭和48年4月23日

(2,000円)

特許庁長官 三宅幸夫 殿

1. 発明の名称

カリックゴム組成物

2. 発明者

住所 愛媛県新居浜市星越町ノノニ-3

氏名 立 穂 義 浩 (ほか2名)

3. 特許出願人

代表者 住所 大阪市東区北浜5丁目15番地

名称 (209) 住友化学工業株式会社(ほか/名)

代表者 長谷川周重

4. 代理人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地

住友化学工業株式会社内

氏名 弁理士 (5819) 潤 浦 雪 男

電話先 住友化学京支社(役員部) TEL 322-7097

方式審査

特許庁
48.4.25
出願第二課
岡田

明細書

1. 発明の名称

加硫ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

エチレンとプロピレンまたはこれらと非共役ジエンとからなる無定形共重合体と、エチレンとヘキサフルオロプロベンまたは場合によりこれらと他のエチレン系不飽和单量体からなる含フッ素エチレン共重合体との組成物を加硫剤として有機過酸化物を用いて加硫してなる加硫ゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はエチレンとプロピレンまたはこれらと非共役ジエンとの無定形共重合体と含フッ素エチレン共重合体との加硫ゴム組成物に関するものである。

さらに詳しくは、エチレンとプロピレンまたはこれらと非共役ジエンとからなる無定形共重合体(A)と、エチレンとヘキサフルオロプロベンまたは物質によりこれらと他のエチレン系不飽

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 49- 133442

⑬公開日 昭49.(1974)12.21

⑭特願昭 48-46505

⑮出願日 昭48.(1973)4.23

審査請求 有 (全5頁)

府内整理番号

⑯日本分類

7016 48

250)C111.82

7365 48

250)C122.8

6692 48

250)A111.3

3500入

出願第二課

岡田

特許庁

48.4.25

出願第二課

この改良のために、これまで種々の方法がおこなわれてきたが、いずれも満足な結果を得てない。たとえば、耐熱性、耐油性のすぐれたフッ素ゴムとの組成物の過酸化物による共加硫により改良しようとすると、フッ素ゴムは過酸化物加硫系では良好な加硫ができないため、機械的性質が低下し、使用にたまる加硫ゴム組成物をうることができなかつた。また、アクリルゴム等との組成物ではアミン加硫のため二次加硫という煩雑な工程を必要とするので実用には供し難かつた。

本発明者らは従来法のこのような欠点にかんがみ、均一で良好な弾性的特性を有しエチレン共重合体(A)と過酸化物加硫系で共加硫でき、しかも耐熱性、耐油性のすぐれた重合物との組成物について広範囲な研究をおこなつた結果、エチレン共重合体(A)と含フッ素エチレン共重合体(B)との組成物が過酸化物で共加硫でき、耐熱性、耐油性のすぐれた加硫ゴム組成物になることをみいだし、本発明に到達した。

5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、4,7,8,9-テトラヒドロイソデンなどである。

本発明に用いられるエチレンとヘキサフルオロプロペンまたはこれらとエチレン系不飽和单量体との共重合体はいくつかの方法でつくることができる。たとえば、エチレンとヘキサフルオロプロペンまたは場合によりこれらとエチレン系不飽和单量体との混合物を遊離基開始剤の存在下で圧力4.0~4,000kPa/m²、温度40~300°Cに保つた重合条件下で重合させる方法、また、重合の際エタン、プロパン、プロピレンなどのオレフィン類や脂肪族ケトン類、アルdehyド類などの重合活性剤を加えて重合する方法や、比較的低圧でおこなうエマルジョン重合法やサスペンジョン重合法などがある。

ヘキサフルオロプロペン含有率は目的とする加硫ゴム組成物の性質によってことなるべきであるが、ヘキサフルオロプロペンを1.0~5.0モル%含むものが好ましい。

すなわち、本発明はエチレンとプロピレンまたはこれらと非共役ジエンとからなる無定形共重合体(A)とエチレンとヘキサフルオロプロペン、または場合によりこれらと他のエチレン系不飽和单量体からなる含フッ素エチレン共重合体(B)との組成物を、加硫剤として有機過酸化物を用いて加硫してなる加硫ゴム組成物である。

エチレンとプロピレンまたはこれらと非共役ジエンとからなる無定形共重合体は本発明の技術分野でよく知られた触媒、特にテーグラー・ナッタ系の触媒を使用し、よく知られた方法によつて、エチレン、プロピレンまたはこれらと非共役ジエンを共重合して製造される。

これらの共重合体は、エチレン50ないし、80モル(モル)、プロピレン50ないし20モル(モル)、またはこれらと非共役ジエン10モル(モル)以下の組成比で構成される。エチレン-プロピレン-非共役ジエン三元共重合体の第三单量体である非共役ジエンの代表的なものは、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペントジエン、

まだ、エチレン系不飽和单量体としては次のものがあげられる。オレフィン類、不飽和カルボン酸類、飽和カルボン酸成分に2~6個の炭素原子を含むビニルエステル類、飽和アルコール成分に1~8個の炭素原子を含むアクリル酸およびメタクリル酸のエステル類、マレイン酸無水物、飽和アルコール成分に1~8個の炭素原子を含むマレイン酸モノエステルおよびマレイン酸ジエステル類、ハロゲン化ビニルおよびビニリデン類、ビニルエーテル類、カルボン酸アミド類、芳香族ビニル化合物類などがある。これらの含有率は目的とする加硫ゴム組成物の性質によって限定されるが、一般には0~50モル%含有させることができる。

これらのエチレン系不飽和单量体を例示すれば、プロピレン、ブテンー1、イソブチレン、ベンテンー1、ヘキセンー1、オクテンー1、3-メチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、1-メチル-1-ベンテン、4,4-ジメチル-1-ベンテン、3-メチル-1-

ーベンテン、3,3-ジメチル-1-ベンテン、デセノール、5-メチル-1-ベンテン、オクタデセノール；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、酸性マレイン酸およびフマル酸等のメチル、エチル、ローブロビル、ユーブチル、ローオクチル等のエステル；ビニルホルメート、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチルレート、ビニルラウレート、ビニルステアレート、ビニルクロトネット、ビニルリノレート、ビニルビバレー、ビニルトリフルオルアセテート；メチル、エチル、ローブロビル、ローブチル、ローオクチル等のアクリレート、メタクリレートおよびクロトネット；シクロベンチルおよびシクロヘキシル等のアクリレート、メタクリレートおよびクロトネット；シクロベンチルおよびシクロヘキシル等のアクリレート、メタクリレートおよびクロトネット；シアノメチル、ヨーシアノエチル、ヨーシアノプロビル等のアクリレート、メタクリレートおよびクロト

ネット；オキシメチル、オキシエチル、オキシプロビル、オキシオクチル等のアクリレート、メタクリレートおよびクロトネット；アミノメチル、アミノエチル、アミノプロビル、アミノブチル、アミノヘキシル等のアクリレート、メタクリレートおよびクロトネット；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、弗化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニリデン、1,1,2-トリクロロエチレン、1,1,2-トリフルオロエチレン、テトラクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、1,1-クロルフルオロエチレン、1,2-ジフルオロエチレン、1,1-ジクロロ-2,2-フルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ヨーアルキル置換アクリルアミドたとえはN,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジユーブチルアクリルアミド等およびそれらに対応するN-アルキル置換メタクリルアミド、N,N-ジアルキル置換アクリルアミド、たとえはN,N-ジメチル置換メタクリルアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド、ステレン、メチルステレンなどをあげることができる。

本発明にもちいられる有機過酸化物とは
-O-O-結合をもつ有機化合物を意味する。
このような化合物としては、一般式 X-O-O-Y型

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{X}-\text{O}-\text{O}-\text{Y} \end{array}$$
 型、

$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ || \quad || \\ \text{X}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{Y} \end{math>型、

$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ || \quad || \\ \text{X}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{Y} \end{math>型および
$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ || \quad || \\ \text{X}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Y} \end{math>型$$$$$$

(式中：Xはアルキル基、アラキル基および

その誘導基など、Yはアルキル基、アラキル基およびその誘導基、水素などで、XとYとが同一であっても異なってもよい。)

で示される化合物、ケトシペルオキシドおよびペルオキシケタールなどがある。

それらを具体的に例示すれば、セーブチルヒドロペルオキシド、D-メンタンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジイソブロピルベンゼンヒドロペルオキシド、過酸化セーブチル-2,5-ジメチル-2,5-ジ(セーブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(セーブチルペルオキシ)ヘキシン-3、過酸化セーブチルクミル、過酸化ジクミル、α,α-ジ(セーブチルペルオキシ)ジイソブロピルベンゼン、過酸化アセチル、過酸化プロピオニル、過酸化イソブチリル、過酸化オクタノイル、過酸化-3,5,5-トリメチルヘキサノイル、過酸化デカノイル、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル、過酸化-2,4-クロルベンゾイル、過酸化-2,4-ジクロ

量部で添加することができる。

有機過酸化物の量は本発明のエチレン共重合体(A)および(B)の組成物100部に対し0.1~10部の割合(それぞれ重量部である)で添加される。0.1部以下であると加硫度が低くなる傾向にある。また、10部以上では物性的にも飽和値に達し経済的にも有利ではない。

好ましくは1~7部である。

本発明の組成物は一貫に用いられるゴム加工装置を用いて得ることができる。すなわち、練りロール機またはパンパリーミキサーを用いて混合することにより容易に得ることができる。

このようにして得られた組成物を加硫する手段は特に限定されるものではなく、たとえば、加熱プレスを用いた圧縮成形法や蒸気を用いた直接蒸気加硫法、間接加硫法により、加硫温度120°C~200°Cの範囲で行うことができる。

本組成物の加硫時には、上記加硫剤としての有機過酸化物の他にいろいろな配合剤、たとえば酸化マグネシウム、酸化鉛、強化カルシウム

ルベンゾイル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過酸化炭酸ジーエチルヘキシル、アセチルシクロヘキサシスルフォニルペルオキシド、過酢酸ヒーブテル、過イソ酢酸ヒーブテル、過ビバリン酸ヒーブテル、過2-エチルヘキサン酸ヒーブテル、過ネオオテカン酸ヒーブテル、過安息香酸ヒーブテル、ヒーブテル過炭酸イソプロピル、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサンノベルオキシド、ノ、ノ-ジー(ヒーブテルペルオキシ)シクロヘキサン、ノ、ノ-ジー(ヒーブテルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどをあけることができる。

本発明の組成物は、エチレン共重合体(A)に対し任意の割合で含フッ素エチレン共重合体(B)を添加することができるか、好ましくはエチレン共重合体(A)9.5~5重量部に対し含フッ素エチレン共重合体(B)5~9.5重量部、さらに好ましくはエチレン共重合体(A)1.0~5.0重量部に対し含フッ素エチレン共重合体(B)を9.0~5.0重

などの受取剤、カーボンブラック、タルク、ホワイトカーボン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレーなどの無機充填剤や必要により可塑剤や安定剤などを加えることができる。また、改質剤として、多官能性单量体などを添加することができる。

本発明加硫ゴム組成物は耐熱性、耐薬品性、耐油性、耐溶剤性にすぐれているので従来のエチレン・プロピレンゴムでは期待できなかつた個別に使用することができる。

次に本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれによつてなんら限定されるものではない。実施例中の値はすべて重量部である。機械的性質の測定はJIS K-6301に準拠して測定した。

実施例1

エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体(エヌブレン® 501A、住友化学社製)と、ヘキサフルオロプロパンを24.6モル含有し、30°Cのメチルエチルケトン浴液とし

て求められたときの固有粘度の値が1.42であるエチレン-ヘキサフルオロプロパン共重合体を任意の割合に4.0~5.0°Cの2本ロールで混合した。

この混合物100重量部に対し、PEFプラック4.0重量部、亜鉛華5重量部、ステアリン酸1重量部、架橋剤としてディクミルバーオキサイド4重量部、架橋促進剤としてトリアルトリメリテート4重量部、老化防止剤としてメルカプトベンゾイミダゾール2重量部を2本ロール上で混練し、160°Cでプレス加硫したものについて物性を測定した。

その結果を表1に示す。

(注-1) エチレン-プロピレン-非共役ジエン三元共重合体、エスブレン® 501A、住友化学社製
 (注-2) エチレングリコールオロプロパン共重合体、
 ヘキサフルオロプロパン含有量 4.6モル%

配 合	1	2	3	4	5
(注-1) エチレンプロピレンゴム (注-2) 含フッ素エチレン共重合体	100	75	50	25	-
F B F ブラック	-	25	50	75	100
亜鉛華	40	40	40	40	40
ステアリン酸	5	5	5	5	5
トリメチルトリメリテート	1	1	1	1	1
ディクミルバーオキサイド	4	4	4	4	4
メルカプトベンゾイミダゾール	4	4	4	4	4
メルカプトベンゾイミダゾール	2	2	2	2	2
加硫ゴム物性					
加硫時間分 (160°C)	30	25	25	20	15
200%引張応力 (kg/cm²)	-	79	109	114	80
引張強さ (kg/cm²)	120	160	190	182	206
伸びび (%)	150	140	140	150	210
耐熱性 (150°C × 10日)	95	103	91	95	100
引張強さ残率 (%)	80	93	93	93	95
伸び残率 (%)	15	17	40	101	110
耐油性 (ASTM, AC3油 100°C × 70時間)	0	7	36	87	90
体積変化率 (%)	103.9	83.5	58.0	35.5	15.3

5. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1通 16頁
 (2) 委任状 1通
 (3) 代表者選定証 1通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所 大阪府枚方市番尾ヶ丘8-30
 氏名 ヒラタシニクリ
 二見敏
 住所 大阪府高槻市宮野町9-35
 氏名 末田康

(2) 特許出願人

住所 大阪市北区梅田八番地新阪急ビル
 名称 (285) ダイキン工業株式会社
 代表者 山田 雄